

4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40263

(P 2 0 0 1 - 4 0 2 6 3 A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int. Cl. ⁷

C09D 11/16

識別記号

F I

C09D 11/16

テマコード (参考)

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-215935

(22) 出願日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(71) 出願人 000005511

ぺんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72) 発明者 宮下 裕志

埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株式会社草加工場内

Fターム(参考) 4J039 AD01 AD03 AD08 AD09 AD10

AD15 AE07 AE11 BA06 BA32

BE01 BE22 CA06 DA02 EA33

EA41 EA43 EA44 GA26

(54) 【発明の名称】 水性光沢インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 マーキングペン、筆ペン、ボールペン等の筆記具又は塗布具に充填して使用する、顔料の再分散性が容易な水性インキ組成物。

【解決手段】 アルミニウム粉顔料を1.0~20重量%と、アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物を1.0~10.0重量%と、樹脂と、水とを少なくとも含む水性光沢インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色材と分散剤と樹脂と水とを少なくとも含む水性光沢インキ組成物において、前記着色材が少なくともアルミニウム粉顔料を含むものであり、前記分散剤が少なくともアミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物を含むものであることを特徴とする水性光沢インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マーキングペン、筆ペン等の筆記具または塗布具に充填して使用する、顔料の再分散が容易な水性光沢インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性インキ組成物において、光沢のある筆跡を得るための一手段として着色材として少なくともアルミニウム粉顔料を用いることが知られている。例えば、特公平 7-35491 号公報には、アルミニウム粉顔料、両性化合物、樹脂エマルジョン及び水を必須成分とする水性メタリックカラーインキが記載されている。

【0003】 ところで、アルミニウム粉顔料を使用した水性インキを、筆記具に充填して使用する場合、筆記直前に筆記具を複数回振盪する等、均一な濃度の筆跡を得るために、外力を与えた後に使用することが多い。これは、アルミニウム粉顔料の比重が、水性インキに一般的に使用される有機顔料と比較して大きいことによる。即ち、上記アルミニウム粉顔料は、インキ中で分離沈降しやすく、保管していると、上澄み液と顔料を含む固形分とに二分される。このため、使用直前に振盪などの外力を加えないと、インキ中の顔料濃度が一様にならず、均一な濃度の筆跡が得られないためである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、アルミニウム粉顔料を使用した水性インキは、長期間放置すると、筆記具を振盪してもインキ中の顔料濃度が一様にならなくなることがある。これは、アルミニウム粉顔料は、沈降分離した後、この顔料を含む沈降物が硬化して、いわゆるハードケーキを形成しやすく、インキ中に再び分散させることが困難となるためである。

【0005】 本発明は、長期間保管してもハードケーキを形成しない、アルミニウム粉顔料を含む水性光沢インキ組成物を提供することを課題とする。

【0006】 尚、本発明において、「再分散」とは、筆記具または塗布具で、沈降分離した顔料を含む沈降物を、筆記具または塗布具を振盪するなどの外力を与えて、インキ中に再び均一に分散することを示す。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、着色材と分散剤と樹脂と水とを少なくとも含む水性光沢インキ組成物において、前記着色材が少なくともアルミニウム粉顔料

を含むものであり、前記分散剤が少なくともアミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物を含むものであることを特徴とする水性光沢インキ組成物を要旨とする。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の水性光沢インキ組成物に使用する着色材は、少なくともアルミニウム粉顔料を使用する。このアルミニウム粉顔料は筆跡へ金属光沢を付与することを目的として使用する。

【0009】 アルミニウム粉顔料は、スタンプ・ミルでアルミニウム片を減摩剤、例えばステアリン酸と共に粉碎するスタンプ法や、ドラム中に噴霧法によって得られたアルミニウム粉と滑材と適当な液体とを剛球とともに装入し、粉碎するボールミル法により得られるものであり、鱗片状のものが好ましい。市販されているアルミニウム粉顔料としては、スーパーファイン No. 22000、同 No. 18000、ファイン No. 900、同 800（以上、大和金属粉工業（株）製）、AA12、AA8、No. 900、No. 1800（以上、福田金属箔粉工業（株）製）、アルミ粉 1000、同 2700（以上、中塚金属箔粉工業（株）製）などがある。また、アルミニウムペーストはアルミニウム粉を高沸点の石油系溶剤（ミネラルスピリット）とステアリン酸などの減摩剤とを入れたボールミルの中で、粉碎、研磨し、非常に薄い鱗片状のアルミニウム微粒子にしてあるため、発火、爆発の危険が少なく、貯蔵安定性も良く、使用上取り扱いやすくなっている。市販されているアルミニウムペーストとしては、スーパーファイン No. 22000WN、同 No. 1800WN（以上、大和金属粉工業（株）製）、WBO0230、WXM0630、WXMU75C（以上、東洋アルミニウム（株）製）などがある。

【0010】 本発明に使用されるアルミニウム粉顔料の使用量は、水性光沢インキ組成物全量に対して 1～20 重量％、好ましくは 2～10 重量％の範囲で使用できる。

【0011】 また、使用するアルミニウム粉顔料の大きさは、粒子径が 100 μm 以下のものが望ましい。粒子径が 100 μm より大きいと、マーキングペンや筆ペンの繊維製やスポンジ状連通多孔体製のペン先で、インキが詰まってしまい筆記できなくなる場合があるためである。

【0012】 本発明の水性光沢インキ組成物に使用する分散剤は、少なくともアミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物を含むことが必要である。アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物は、アミノ変性シリコーンオイルを基油とするノニオン系の超マイクロシリコーンエマルジョンである。その目的は、インキ中に含まれる顔料分が、保管している間に

沈降した後もハードケーキを形成せず、筆記具または塗布具を振盪することで、沈降した顔料分を簡単に再分散できるようにするためである。アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合物の乳化物の具体例としては、超マイクロエマルジョンUM-110（粒径10nm）、同UM-120（粒径20nm）（以上、東芝シリコン（株））などが挙げられる。この分散剤を単独で用いる場合の使用量は、水性光沢インキ組成物全量に対して1.0～10.0重量%が好ましい。その他、併用可能な分散剤としては、ポリ

【0013】本発明に使用される樹脂は、水性光沢インキ組成物中の固形物を紙などの被筆記面に定着させるために使用するものである。具体的には、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-アクリル共重合物、スチレン-ブタジエン共重合物などの水不溶性樹脂などが挙げられる。なお、水不溶性樹脂は、水性エマルジョンの形態で使用する。

【0014】水は主溶剤として使用する。

【0015】本発明のインキを製造するに際しては、従来知られている種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ホモジナイザーやヘンシェルミキサー等の攪拌機により攪拌混合したりすることによって容易に得られる。

【0016】上記成分以外、水性インキ組成物に從來使用されている種々の添加剤を使用することもできる。例えば、ペン先でのインキ乾燥防止、低温時のインキの凍結防止などの目的で、水溶性有機溶剤を使用することができる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、チオジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン等のグリコール類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミン等を単独或いは混合して使用することができる。また、尿素、エチレン尿素、チオ尿素などの湿潤剤やN-脂肪酸アシル-L-グルタミン酸塩、N-アシルアミノ酸塩などの潤滑剤、ベンゾチアゾリン系、オマジン系などの防腐剤、ベンゾトリアゾール等の防錆剤、アニオン系、非イオン系の界面活性剤、消泡剤などの種々の添加剤が使用できる。

【0017】さらに、粘度調節剤として、グアーガム及びその誘導体、キサントガム、ローカストビーンガム、ウエランガム、ラムザンガム、トラガントガム等の天然系高分子や、ナトリウムカルボキシルメチルセルロ

ース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系高分子、ポリビニルピロリドンなどが使用できる。

【0018】さらに、他の色の光沢筆跡を得る方法として、着色材としてアルミニウム粉顔料と他の染料、顔料とを組合せて得ることもできる。この時使用される染料、顔料としては、従来公知の酸性染料、塩基性染料、直接染料といった水溶性染料や顔料を使用することができる。酸性染料としては、C. I. アシッドブルー1、塩基性染料としては、C. I. ベーシックブルー7、直接染料としては、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ダイレクトオレンジ8等が挙げられる。顔料としては橙色顔料のC. I. 12055、C. I. 12075、C. I. 12125、C. I. 12305、C. I. 21165、褐色顔料のC. I. 12480、C. I. 12071、紫色顔料のC. I. 42535、C. I. 60010、青色顔料のC. I. 74100、C. I. 74160、C. I. 74180、緑色顔料のC. I. 74260等が挙げられる。顔料を用いる場合、市販の水分散タイプの顔料は取り扱い性や生産性が高まるので好ましく用いられる。水分散タイプの具体例としては、EM YELLOW WFX-3024、EM SCARLET 2YD、EM GREEN G（以上、東洋インキ（株）製）、SANDYE SUPER YELLOW 1608、SANDYE SUPER YELLOW D215、SANDYE SUPER BLUE GLL、SANDYE SUPER CARMINE FB（以上、山陽色素（株）製）、等が挙げられる。上記アルミニウム粉顔料と着色材との重量比率は、顔料1に対して着色材3.0以下が好ましい。また、予め着色材によって着色されたアルミニウム粉顔料が着色アルミニウム粉顔料として市販されているので、これを使用することもできる。

【0019】ところで、アルミニウム粉顔料は水と反応して光沢が失われる。これは、アルミニウム粉顔料が水との反応で腐食し、錆を生じるためである。このため、アルミニウム粉顔料は、防錆効果を付与するため、脂肪酸やリン酸及びこれらの塩などで表面処理されている。しかし、アルミニウム粉顔料を水性インキに使用する場合、長期にわたり水中に浸漬されるため前記表面処理だけでは充分とは言えない。そこで、アルミニウム粉顔料と水との反応を抑制する発明が多く提案されている。例えば、アルミニウム粉顔料に於いては、特開平6-192610号公報に、パーフルオロアルキルリン酸エステル及び／又はパーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩を併用することが開示されている。更には、アルミニウム粉にプラズマ処理を施す方法が特開昭59-138280号公報に開示されている。本発明の水性光沢インキ組成物は、使用するアルミニウム粉顔料が水と反

応して金属粉顔料の光沢が失われることを防ぐために、上記公報に記載された発明を採用することができる。

【0020】

【作用】本発明の水性光沢インキ組成物に使用するアルミニウム粉顔料は、厚みが薄く、平面の面積が大きい板状の形状である。このアルミニウム粉顔料が沈降すると、アルミニウム粉顔料の平面同士が向かいあって積み重なるような層状構造を形成する。この層状構造においては、アルミニウム粉顔料同士が接触している部分の面積が大きいので、これにより生じる接触抵抗も大きい。10 よって、この構造は安定した状態となり、小さい外力を与える程度では、構造を崩すのは困難である。しかし、本発明の分散剤であるアミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物は、粒子径が非常に小さいため、アルミニウム粉顔料の表面に均一に濡れ、しかも乳化物表面にある窒素原子が

アルミニウム粉顔料表面に付着することにより、アルミニウム粉顔料表面全体が分散剤により覆われることになる。その結果、アルミニウム粉顔料は優れた分散性を示す。また、アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の乳化物は、沈降したアルミニウム粉顔料の層状構造により生じる顔料同士の接触抵抗を低下させてもいる。つまり、顔料が形成した層状構造の間に本発明の分散剤が存在することにより、顔料同士の接触抵抗が小さくなるために、小さい外力を与えることで、層状構造を崩しやすくする。よって、本発明の分散剤が付着した顔料に流動性を付与する効果があるので、顔料がインキ中で沈降した後でも、インキを充填した筆記具又は塗布具に振盪などの外力を与えることで、顔料の再分散が可能になるものと推定される。

【0021】

【実施例】

実施例1

アルミニウム粉顔料（アルペーストWXM0630、アルミニウム粉60%、東洋アルミニウム（株）製、）	10.00重量部
分散剤（超マイクロエマルジョンUM-120、東芝シリコーン（株）製）	2.00重量部
樹脂（ジョンクリル775、スチレン-アクリル酸共重合体のエマルジョン、ジョンソンポリマー（株）製）	5.00重量部
水	65.25重量部
エチレングリコール	7.50重量部
防腐剤（プロクセルGXL、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ICIジャパン（株）製）	0.20重量部
キサントガム	0.05重量部

上記成分をホモジナイザーで5分間分散処理し、銀色インキを得た。

【0022】

30

実施例2

アルミニウム粉顔料（アルペーストWXM0630、アルミニウム粉55%、東洋アルミニウム（株）製）	10.0重量部
分散剤（UM-120、前述）	1.5重量部
樹脂（モビニールDM772、アクリル共重合樹脂エマルジョン、ヘキスト合成（株）製）	5.0重量部
水	76.1重量部
消泡剤（TSA772、シリコーンオイルのエマルジョン、東芝シリコーン（株）製）	0.2重量部
グリセリン	6.0重量部
ポリビニルピロリドンK-15	1.0重量部
防腐剤（プロクセルGXL、前述）	0.2重量部

上記成分をホモジナイザーで5分間分散処理し、銀色のインキを得た。

【0023】

実施例3

アルミニウム粉顔料（アルペーストWXM-U75c、前述）	8.0重量部
分散顔料（Sandy Super Blue GLL、山陽色素（株）製）	25.0重量部
分散剤（UM-110、東芝シリコーン（株）製）	2.0重量部

7

8

消泡剤 (TSA772、前述)

0.2重量部

樹脂 (ジョンクリルJ450、スチレン-アクリル酸共重合体、ジョンソンポリマー (株) 製)

10.0重量部

水

46.6重量部

プロピレングリコール

8.0重量部

防腐剤 (プロクセルGXL、前述)

0.2重量部

上記成分をホモジナイザーで5分間分散処理し、メタリック調の光沢を有する青色インキの得た。 【0024】

実施例4

アルミニウム粉顔料 (アルペーストWXM-U75c、前述)

9.0重量部

アルミニウム粉顔料 (アルペーストWXM0630、前述)

1.0重量部

分散顔料 (EM Yellow FX3024、東洋インキ (株) 製)

20.0重量部

分散剤 (UM-120、前述)

2.0重量部

定着用樹脂 (アクリセツ SC-309、アクリル-スチレン共重合体のエマルジョン、日本触媒 (株) 製)

8.0重量部

水

50.6重量部

エチレングリコール

9.0重量部

防腐剤 (プロクセルGXL、前述)

0.2重量部

消泡剤 (YMA6509、シリコンエマルジョン、東芝シリコン (株) 製)

0.2重量部

上記成分を混合し、ホモジナイザーで5分間分散処理し金色のインキを得た。 【0025】

実施例5

アルミニウム粉顔料 (アルペーストWXM-U75c、前述)

9.0重量部

アルミニウム粉顔料 (アルペーストWXM0630、前述)

1.0重量部

分散顔料 (Sandy Super Yellow 1608、山陽色素 (株) 製)

30.0重量部

分散剤 (UM-120、前述)

1.0重量部

分散剤 (EN-120A、ポリオキシエチレンジグリセリンホウ酸エステル系、東邦化学 (株) 製)

3.0重量部

定着用樹脂 (ジョンクリル450、スチレン-アクリル共重合体のエマルジョン、ジョンソンポリマー (株) 製)

8.0重量部

水

38.6重量部

エチレングリコール

9.0重量部

防腐剤 (プロクセルGXL、前述)

0.2重量部

消泡剤 (YMA6509、シリコンエマルジョン、東芝シリコン (株) 製)

0.2重量部

上記成分を混合し、ホモジナイザーで5分間分散処理し金色のインキを得た。

【0028】比較例3

40 実施例4の分散剤UM-120の代わりにNP-10

(POE(10)ノニルフェニルエーテル、日光ケミカルス (株) 製) を用いた以外は実施例4と同様にして金色のインキを得た。

【0029】比較例4

実施例4の分散剤UM-120を除き、その分を増やした以外は実施例4と同様にして金色のインキを得た。

【0030】実施例1~5および比較例1~4より得た水性光沢インキ組成物の再分散性試験を行った。試験方法は以下の通りである。

50 【0031】 (再分散性試験: 条件) 水性光沢インキ組

【0026】比較例1

実施例1の分散剤UM120の代わりにTL-10 (モノラウリン酸POE(20)ソルビタン、日光ケミカルス (株) 製) を用いた以外は実施例1と同様にして、銀色のインキを得た。

【0027】比較例2

実施例2の分散剤UM-120の代わりにジョンクリル62 (スチレン-アクリル共重合体のアンモニウム塩、ジョンソンポリマー (株) 製) を用いた以外は実施例2と同様にして、銀色のインキを得た。

成物を、スクリーバイアル瓶（ねじ式蓋付ビン）に 10 g 充填し、 $\phi 5.0$ mm のステンレス製ボールを入れ、50℃の恒温層で 30 日間加熱した後、これを取り出して室温放置にて冷却した。

【0032】（再分散性試験）室温放置後のスクリーバイアル瓶を手で上下に約 30 cm 振盪し、2 層分離したインキが均一に再分散するまでの振盪回数（上下に 1 回が 1 回）を測定した。

【0033】（再分散性の確認）上記、振盪したインキを取り出し、5 ミルのアプリケーターで上質紙に塗布する。塗布跡に透明な部分がなく均一に塗布できた時点を再分散したしたとする。

【0034】

【表 1】

	結果
実施例 1	4 回
実施例 2	6 回
実施例 3	10 回
実施例 4	8 回
実施例 5	11 回
比較例 1	28 回
比較例 2	ビンが破裂
比較例 3	18 回
比較例 4	50 回

【0035】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明に係る水性光沢インキ組成物は、アルミニウム粉顔料の再分散性が容易な、かつ光沢を得られる優れたインキ組成物である。